I. Ueber die

Verbindungen des Chinolins mit Metallsalzen.

II. Ueber

Mercuri-Kobaltammonium-Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen

philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

ERNST BORSBACH

aus

Mülheim a. Rhein.

Druck von J. P. Bachem.

KÖLN 1890.

Seinen lieben Eltern

aus Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548815_0148

I.

Ueber die Verbindungen des Chinolins

mit

Metallsalzen.

Allgemeines.

Die Verbindungen von stickstoffhaltigen organischen Basen mit Metallsalzen sind schon seit langer Zeit Gegenstand der Untersuchung von Seiten der verschiedensten Chemiker, von welchen hier besonders A. W. Hofmann, H. Schiff, J. Liebig, Anderson, E. Meyer und Wurtz genannt zu werden verdienen, gewesen.

Die Ähnlichkeit, welche Ammoniak und viele stickstoffhaltige organische Basen in mancher Hinsicht in ihrem Verhalten zeigten, regte zu Versuchen an, ob letztere auch Derivate zu bilden befähigt wären, die den Metallammonium-Verbindungen entsprächen. Auf diese Weise würde man solche substituierte Metall-Ammonium-Derivate erhalten, in denen der Wasserstoff zum Teil oder ganz durch organische Radikale ersetzt wäre.

Im Anfang der vierziger Jahre wurden die ersten dieser Verbindungen dargestellt und untersucht, und heute sind eine grofse Anzahl von Verbindungen der verschiedensten stickstoffhaltigen organischen Basen mit Metallsalzen bekannt. Am meisten untersucht sind die Verbindungen des Anilins, Pyridins und Chinolins.

Von stickstoffhaltigen Basen der Reihe der Fettkörper geben alle diejenigen Verbindungen mit Metallsalzen, welche einen entschieden basischen Charakter besitzen. Es gehören hierhin die primären, sekundären und tertiären Amine und die quaternären Basen; von

den anderen Basen kommen in Betracht das Neurin, Glyoxalin, Guanidin, Harnstoff und andere. Alle stickstoffhaltigen Verbindungen jedoch, welche im Molekül Sauerstoff oder Schwefel in irgend einer Form enthalten, ausgenommen die quaternären Basen, geben keine Verbindungen mit Metallsalzen.

Von den aromatischen Basen, von welchen Metallsalz-Derivate bekannt sind, sind hauptsächlich folgende zu erwähnen: Anilin, Ortho- und Paratoluidin, Methylanilin, Dimethylanilin, α- und β-Naphtylamin, Phenylhydrazin, Pyridin, Picolin, Aethylpyridin und Chinolin. Keine Verbindungen bilden solche Basen, welche negative Gruppen im Molekül enthalten. Auch von einigen Alkaloiden, z. B. Morphin, Nicotin, sind Metallsalz-Derivate bekannt.

Im Folgenden sollen nun speziell die Verbindungen des Chinolins mit Metallsalzen behandelt werden. Bevor ich jedoch zur Beschreibung meiner eigenen Untersuchungen über diesen Gegenstand übergehe, möchte ich der Vollständigkeit wegen kurz die schon früher veröffentlichten Arbeiten über Metallsalz-Derivate des Chinolins in chronologischer Reihenfolge anführen.

Übersicht

der bereits früher dargestellten Verbindungen.

Die ersten Verbindungen von Chinolin mit Metallsalzen wurden im Jahre 1843 von A. W. Hofmann[1]) gelegentlich seiner Untersuchungen über das Steinkohlentheerchinolin beschrieben. Derselbe untersuchte das *Chinolinplatinchlorid*, $PtCl_4$. 2 (C_9H_7N. HCl), und das *Quecksilberchlorid-Chinolin* $HgCl_2$. C_9H_7N. Ersteres erhielt er durch Versetzen einer chlorwasserstoffsauren Lösung von Platinchlorid mit Chinolin als gelben Niederschlag, der, aus Wasser oder verdünnter Salzsäure umkrystallisiert, gelbe Krystalle lieferte. Das Quecksilberchlorid-Chinolin ist ein weifser, krystallinischer Niederschlag.

Bromeis[2]), welcher zur selben Zeit Untersuchungen über das Chinolin anstellte, veröffentlichte im Jahre 1844 eine Arbeit, in welcher er ebenfalls das *Chinolinplatinchlorid*, und zwar von obiger Formel, beschreibt. Nach Baeyer[3]) bildet sich beim Umkrystallisieren des Platindoppelsalzes aus heifsem Wasser ein Salz mit einem Molekül Krystallwasser.

In den Jahren 1855 u. ff. publizierte Williams[4]) mehrere Arbeiten, welche die Resultate seiner Untersuchungen über das Chinolin enthalten, und hier finden wir auch mehrere Metallsalzderivate. Derselbe bestätigt für das Platindoppelsalz die oben angegebene Formel.

---

[1]) A. W. Hofmann, Ann. Chem. u. Pharm. 47, 83.

[2]) Bromeis, Ann. Chem. u. Pharm. 52, 137.

[3]) Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. XII, 2.

[4]) Grev. Williams, Journ. f. prakt. Chem. 1855, 1856, 1858.

Ein *Chinolingoldchlorid* von der Zusammensetzung $AuCl_3$. C_9H_7N. HCl erhielt er in Form schlanker, kanariengelber Nadeln durch Einwirkung von salzsaurem Chinolin auf Goldchloridlösung. *Chinolinpalladiumchlorid*, für welches er die Formel $PdCl_2$.2 (C_9H_7N.HCl) aufstellte, bildet schön kastanienbraune Krystalle, die in Wasser wenig löslich sind. *Chinolincadmiumchlorid* scheidet sich in langen weifsen Nadeln von der Formel $CdCl_2.C_9H_7N.HCl.H_2O$ ab, wenn man die nicht zu konzentrierten Lösungen beider Salze zusammenbringt. *Chinolinuranylchlorid*, UO_2Cl_2. 2 (C_9H_7N. HCl) bildet gelbe Prismen. Mit Platinchlorür verbindet sich das Chinolin direkt zu $PtCl_2$. 2 (C_9H_7N), welches mit verdünnter Salzsäure in das Doppelsalz $PtCl_2$. 2 (C_9H_7N. HCl) umgewandelt wird.

Eine ganze Reihe von Verbindungen des Chinolins mit Metallsalzen wurde im Jahre 1864 von H. Schiff[1]) untersucht und beschrieben. Derselbe hatte ein Jahr früher eine umfangreiche Arbeit über Verbindungen des Anilins mit Metallsalzen veröffentlicht und kommt bei der Vergleichung der Chinolindoppelsalze mit den analogen Anilinverbindungen zu dem Schlusse, dafs letztere beständig eine dem Typus [Atomicität] des Metalles entsprechende Anzahl von Anilinäquivalenten enthalten, während die Anzahl der Chinolinäquivalente in den entsprechenden Doppelsalzen öfter kleiner ist, als der Typus der in denselben enthaltenen Metalle. Schiff führte auch für die durch direkte Einwirkung von Chinolin mit Metallsalzen erhaltenen Verbindungen den Namen „*Metallochinolide*“ ein, indem er sie dadurch von den eigentlichen Doppelsalzen unterschied, in welche viele der ersteren durch stärkere Säuren verwandelt werden. Die von ihm dargestellten Verbindungen sind folgende:

[1]) H. Schiff, Ann. Chem. u. Pharm. 131, 112.

Zinkochinolinchlorhydrat, $ZnCl_2$. 2 C_9H_7N, bildet sich, wenn man eine Zinkchloridlösung mit Chinolin fällt, als weifser krystallinischer Niederschlag, welcher leicht in gypsähnlichen Säulen erhalten werden kann.

Chinolinzinkchlorid, $ZnCl_2$. 2 (C_9H_7N. HCl), ist ein weifser Niederschlag, der beim Erwärmen sich leicht in der übrigen Flüssigkeit löst. Während des Erkaltens scheidet sich das Doppelsalz wieder in Form langer, farbloser Nadeln aus. *Quecksilberoxydnitrat-Chinolin*, $Hg(NO_3)_2$. 2 C_9H_7N, ist ebenfalls ein weifser Niederschlag, der beim vierzigstündigen Kochen mit Wasser eine basische Verbindung als rehbraunes Pulver liefert nach der Gleichung:

$$Hg(NO_3)_2 . \ 2\ C_9H_7N + H_2O$$
$$= Hg \begin{matrix} \swarrow OH \\ \searrow NO_3 \end{matrix} . \ C_9H_7N + C_9H_7N . \ HNO_3 .$$

Mercurichinolincyanhydrat, $HgCy_2$. 2 C_9H_7N, entsteht durch direkte Vereinigung von Chinolin mit Quecksilbercyanid, es krystallisiert in langen, farblosen Nadeln, welche sich am Lichte rot färben.

Mit Wismuthchlorür vereinigt sich Chinolin erst bei höherer Temperatur, bei Gegenwart von Salzsäure jedoch bildet sich leicht das Doppelsalz, $BiCl_3$. 3 (C_9H_7N. HCl), welches aus heifser, verdünnter Salzsäure in rhombischen Prismen erhalten werden kann.

Drei Äquivalente Chinolin lösen ein Äquivalent Antimonchlorür auf, ohne dafs indessen Krystallisation eintritt. Bei Anwendung gleicher Äquivalente entsteht eine krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung: $SbCl_3$. C_9H_7N, welche leicht schmelzbar ist. Dieselbe verwandelt sich mit Salzsäure in das Doppelsalz: $SbCl_3$. C_9H_7N. HCl, welches lange, seidenglänzende Nadeln bildet, die sich am Lichte bald rot färben. *Chinolinstannichlorid*, $SnCl_4$. 2 (C_9H_7N. HCl). 2 H_2O, krystalli-

siert aus heifser, verdünnter Salzsäure in langen, glänzenden Nadeln, welche öfters sphärische Gruppen bilden.

Eine Verbindung von Chinolin mit Silbernitrat haben Hoogewerf und van Dorp[1]) in Form farbloser Nadeln erhalten und für dieselbe die Zusammensetzung

$$AgNO_3 . 2 (C_9H_7N)$$

angegeben.

Neuerdings hat noch Br. Lachowicz[2]) sich mit Untersuchungen über die Verbindungen stickstoffhaltiger organischer Basen mit Metallsalzen beschäftigt. Derselbe führt aufser einigen bereits früher bekannten Verbindungen noch an ein *Cuprichinolinchlorhydrat* von der Formel $CuCl_2 . 4 C_9H_7N$, welches er durch Versetzen einer alkoholischen oder ätherischen Lösung von Kupferchlorid mit Chinolin als mikroskopische, dunkelviolette Säulchen erhielt. Ferner beschreibt er eine Verbindung von Kupfersulfat mit Chinolin von der Zusammensetzung:

$$3 C_9H_7N . 2 CuSO_4 H_2O,$$

welche als grünes Pulver beim Zusatz von Chinolin zu einer Kupfersulfatlösung entstehen soll. Auf dieses Salz beabsichtige ich noch bei der Beschreibung meiner eigenen Untersuchungen etwas näher einzugehen.

Lachowicz zieht aus seinen Arbeiten und den Arbeiten, welche früher über die Metallsalzverbindungen von stickstoffhaltigen organischen Basen gemacht worden sind, folgende allgemeine Schlüsse: Dasselbe Metallsalz vermag mit ein und derselben Base mehrere Verbindungen zu liefern, das Verbindungsverhältnis ist hierbei von gegebenen Bedingungen abhängig. An diesen hat die Natur der Base keinen oder nur geringen Anteil, vorwiegend sind es die Lösungsmittel und Tempe-

[1]) Hoogewerf und van Dorp, Ber. der d. chem. Ges. XIII, 2.
[2]) Br. Lachowicz, Wiener Monatshefte f. Chemie 1889, 884.

ratur einerseits, und gröfsere oder geringere Löslichkeit andererseits, welche die Bildung einer Verbindung auf Kosten aller anderen ermöglichen. Seltener kommt hierbei die Menge der vorhandenen Bestandteile in Betracht.

Bei Vergleichung der sämtlichen bekannten Verbindungen von stickstoffhaltigen organischen Basen mit Metallsalzen findet Lachowicz, dafs in den weitaus meisten Fällen die Äquivalente der Base abhängig sind von dem chemischen Wert der Säure des Salzes. Deshalb bezeichnet er solche Verbindungen, in denen sich die Molekül-Anzahl der Base nach dem chemischen Wert der Säure richtet, als normale.

Nachdem ich im Vorstehenden eine kurze Übersicht der bisher veröffentlichten Untersuchungen über die Verbindungen des Chinolins mit Metallsalzen gegeben habe, erlaube ich mir nun, im Folgenden meine eigenen Arbeiten über diese Verbindungen mitzuteilen. Dieselben haben den Zweck, die Reihe der Metallsalzderivate des Chinolins möglichst zu vervollständigen, und hoffe ich damit eine Lücke in der Litteratur auszufüllen, da bei ähnlichen wichtigen organischen Basen wie Anilin, Pyridin etc., die Untersuchungen über derartige Verbindungen bereits beendet sind.

Beschreibung der neu dargestellten Verbindungen.

Das Chinolin zeigt vielen Metallsalzen gegenüber ein dem Ammoniak ähnliches Verhalten. Einige Salze zersetzt es, indem es, wie Ammoniak, basische Salze oder Oxydhydrate ausscheidet, mit vielen anderen verbindet es sich direkt zu wohlcharakterisierten Verbindungen, wieder mit anderen erfolgt die Verbindung erst bei Gegenwart von freien Säuren, besonders von Salzsäure.

Bei der Darstellung der Salze ist es nicht notwendig, das Chinolin in gelöstem Zustande anzuwenden, sondern man kann es direkt den Lösungen der Metallsalze zusetzen.

Die Darstellungsweise der Metallochinolide ist demgemäfs eine einfache; man fügt zu dem in Lösung befindlichen Metallsalze Chinolin, es fällt dann meist sofort, bei einigen Salzen, besonders in verdünnteren Lösungen, nach einigem Stehen die betreffende Chinolinverbindung aus. Die Doppelsalze werden im allgemeinen durch Einwirkung von Säuren auf die Metallochinolide oder von salzsaurem Chinolin auf die Metallsalze erhalten.

Alle Chinolinsalze haben den charakteristischen Geruch desselben, und zwar die Metallchinolide naturgemäfs mehr als die Doppelsalze. Sie sind alle luftbeständig. Am leichtesten löslich in Wasser sind die Doppelsalze, während viele Metallchinolide nur sehr wenig löslich sind, andere durch Wasser zersetzt werden. Beim Kochen mit Wasser erleiden fast alle Verbindungen Zersetzung, indem Chinolin zum Teil entweicht und basische Salze abgeschieden werden. Für sich erhitzt, verlieren einige Chinolin, andere schmelzen ohne Zer-

setzung; in höherer Temperatur werden alle Salze zerzetzt. Einige wenige Ausnahmen abgerechnet, geht das Chinolin nur mit den Halogensalzen der Schwermetalle Verbindungen ein.

Die Reihenfolge der im Folgenden zu beschreibenden Verbindungen ist so geordnet, wie die in denselben enthaltenen Metalle im periodischen System aufeinander folgen.

I. Einwirkung des Chinolins auf Manganverbindungen.

Von allen Salzen des Mangans geht nur das Manganchlorür eine Verbindung mit Chinolin ein.

Eine wässerige, konzentrierte Lösung von Manganchlorür bleibt auf Zusatz von Chinolin unverändert, fügt man aber zu dieser Lösung einen Überschufs von konzentrierter Salzsäure, so scheiden sich nach kurzer Zeit feine Nädelchen des Doppelsalzes aus. Die Darstellung des *Chinolinmanganochlorids* geschieht am zweckmäfsigsten in der Weise, dafs man Manganchlorür direkt in nicht zu konzentrierter Salzsäure löst und Chinolin zufügt, das Salz fällt dann sofort in grofser Menge als rosenfarbener, krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe wird nach dem Filtriren mit konzentrierter Salzsäure ausgewaschen und an der Luft oder durch schwaches Erwärmen getrocknet.

Das *Manganchinolinchlorid* ist aufserordentlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren. Es ist luftbeständig; bei 250° tritt noch keine Schmelzung und Zersetzung der Verbindung ein. Das Salz riecht schwach nach Chinolin. Krystallwasser konnte nicht nachgewiesen werden.

Zur Analyse wurde das bei 100° getrocknete Salz verwendet, der Gang derselben war folgender:

Das Mangan wurde in bekannter Weise mit Schwefelwasserstoff gefällt, und das gebildete Sulfür nach dem Filtrieren und Trocknen einmal in Mangansulfat und ein zweites Mal in Manganoxydoxydul übergeführt. Der Chlorgehalt wurde durch Fällen mit salpetersaurem Silber ermittelt.

1. Manganbestimmung.

0,2448 g Substanz ergaben 0,0619 g Mn_3O_4 = 18,24 % Mn,
0,2811 g Substanz ergaben 0,1424 g $MnSO_4$ = 18,43 % Mn.

2. Chlorbestimmung.

0,2670 g Substanz lieferten 0,3896 g AgCl = 36,08 % Cl,
0,3295 g Substanz lieferten 0,4783 g AgCl = 35,90 % Cl.

Hieraus berechnet sich die Formel:

$MnCl_2 . C_9H_7N . HCl$.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
Mangan	18,85	18,24	18,43	pCt.
Chlor	36,50	36,08	35,90	„
C_9H_8N	44,65	—	—	„
	100,00 pCt.			

II. Verhalten des Chinolins zu den Eisensalzen.

Chinolin ruft in einer konzentrierten, wässerigen Lösung von Eisensesquichlorid nur eine geringe Trübung von Eisenoxydhydrat hervor. Setzt man nun zu dieser Lösung konzentrierte Salzsäure, so scheidet sich das Eisenchloriddoppelsalz in Form eines schön hellgelben, krystallinischen Niederschlages ab. Derselbe wird anfangs von der übrigen Flüssigkeit beim Umschütteln oder schwachen Erwärmen gelöst, aus welcher Lösung dann beim weiteren Zusatz von Salzsäure oder beim Erkalten feine Nädelchen von *Ferrichinolinchlorid* ausfallen. Das Salz wird, wie das Mangandoppelsalz, mit konzentrierter Salzsäure ausgewaschen und an der Luft oder bei 100° getrocknet.

Da das *Ferrichinolinchlorid* von Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren aufserordentlich leicht gelöst wird, ist man genötigt, die Darstellung mit ganz konzentrierten Lösungen vorzunehmen. Beim längeren Kochen mit Wasser wird das Doppelsalz zersetzt, indem sich basische Verbindungen abscheiden; die anfangs hellgelbe Lösung wird hierbei dunkelrotgelb.

Analyse des Salzes:

Das Eisen wurde in bekannter Weise mit Ammoniak gefällt, das gebildete Eisenoxydhydrat einmal als Oxyd gewogen, ein anderes Mal nach dem unvollständigen Auswaschen in warmer, verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak eben neutralisiert, dann mit Kaliumoxalat und Ammoniumoxalat versetzt und mit Hülfe des galvanischen Stromes zersetzt.

1. Eisenbestimmung.

0,1340 g Substanz gaben 0,0316 g Fe_2O_3 = 16,54 % Fe,
0,1275 g Substanz lieferten 0,0214 g Fe = 16,84 % Fe.

2. Chlorbestimmung.

0,0876 g Substanz, mit salpetersaurem Silber gefällt, ergaben 0,1526 g AgCl = 43,08 % Cl,
0,1025 g Substanz gaben 0,1794 g AgCl = 43,29 % Cl.
Krystallwasser ist nicht vorhanden.

Aus obigen Prozentzahlen berechnet sich für das Ferrichinolinchlorid die Formel:

$Fe_2Cl_6 . 2 (C_9H_7N . HCl)$.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
Eisen	17,08	16,86	16,54	pCt.
Chlor	43,25	43,08	43,29	„
C_9H_8N	39,67	—	—	„
	100,00 pCt.			

Schmelzpunkt 150 °, darüber hinaus erhitzt, erleidet die Verbindung vollständige Zersetzung.

Aus einer Lösung von Eisenoxydulsulfat fällt Chinolin, wie Ammoniak, Eisenoxydulhydrat, welches rasch in Oxydhydrat übergeht. Besonders beim Erwärmen tritt diese Reaktion des Chinolins ein.

Eisenchlorürlösungen werden von Chinolin nicht gefällt.

III. Einwirkung von Chinolin auf Kobaltverbindungen.

Auf Zusatz von Chinolin zu einer wässerigen Lösung von Kobaltchlorür entsteht kein Niederschlag, das Chinolin bleibt sogar ungelöst in der Flüssigkeit. Wendet man aber statt der wässerigen Lösung eine solche in Alkohol an und versetzt diese mit einigen Tropfen Chinolin, so fällt augenblicklich ein dicker, prachtvoll blauer Niederschlag von *Kobaltchlorür-Chinolin* aus, welcher mit Alkohol und Aether ausgewaschen und an der Luft getrocknet wird. Auf diese Weise erhält man ein feines, leichtes Pulver. Man kann das Salz auch in gut ausgebildeten, dunkelblauen Krystallen erhalten, wenn man eine mit Chinolin versetzte, sehr verdünnte alkoholische Lösung von Kobaltchlorür freiwillig verdunsten läfst.

Analyse des Salzes:

Das Kobalt wurde auf elektrolytischem Wege als solches abgeschieden. Zu diesem Zwecke mufste zunächst das Chinolin entfernt werden, da dieses ebenfalls durch den galvanischen Strom unter Bildung schwarzer, schmieriger Massen zerlegt wird. Dies geschah derart, dafs man die zur Analyse abgewogene Menge Salz mit Wasser versetzt, durch welches die Verbindung wieder in ihre beiden Componenten zerlegt wird, das Chinolin

konnte alsdann durch Erhitzen auf dem Sandbade und Durchleiten von Luft vollkommen ausgetrieben werden. Das zurückbleibende Kobaltchlorür wurde in das oxalsaure Ammonium-Doppelsalz verwandelt und in ammoniakalischer Lösung mit Hülfe des galvanischen Stromes zersetzt.

Das Chlor wurde in bekannter Weise durch Fällen mit salpetersaurem Silber bestimmt.

1. Kobaltbestimmung.

0,0984 g Substanz ergaben 0,0154 g Co = 15,63% Co,
0,1836 g Substanz ergaben 0,0283 g Co = 15,43% Co.

2. Chlorbestimmung.

0,1355 g Substanz gaben 0,1015 g Ag Cl = 18,52% Cl,
0,1175 g Substanz lieferten 0,0877 g Ag Cl = 18,46% Cl.

Demnach hat das Salz die Zusammensetzung:

$CoCl_2 . 2\ C_9H_7N$.

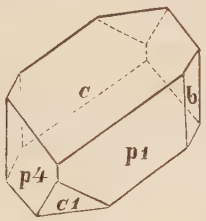
	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
Kobalt	15,16	15,43	15,63	pCt.
Chlor	18,28	18,52	18,46	„
C_9H_7N.	66,56	—	—	„
	100,00 pCt.			

Die unter I. angeführten Zahlen entstammen der Analyse der Krystalle, während die unter II. angegebenen bei der Analyse des pulverförmigen Salzes erhalten wurden.

Das *Kobaltchinolinchlorhydrat* ist in Alkohol und Aether wenig löslich, von Wasser und Säuren wird es unter Zersetzung gelöst; auch beim Erhitzen für sich tritt Zerfall ein, indem Chinolin entweicht.

Da das Kobaltchinolinchlorhydrat gut ausgebildete Krystalle zu bilden vermag, wurde es einer eingehenden

krystallographischen Untersuchung unterworfen, deren Resultate hier kurz angeführt werden sollen.



Krystallsystem: asymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}98853 : 1 : 0{,}60103$$

$$\alpha = 101^0\ 16'\ 20'' \qquad \beta = 113^0\ 58'\ 5''$$

$$\gamma = 81^0\ 8'\ 19''$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}$, $p = \{110\}$, $b = \{010\}$, $m = \{11\bar{1}\}$, $o = \{30\bar{1}\}$.

Die Krystalle sind von prachtvoll blauer Farbe, sie bilden sich nur bei sehr langsamem Verdunsten der Lösungen, bei rascherem Verdunsten erhält man krystallinische Abscheidungen. Nur die kleineren Krystalle sind gut ausgebildet und zur Messung geeignet, die grösseren sind immer Aggregate verschiedener Individuen.

Habitus $c = (001)$ und $p = (110)$; $b = (010)$ ist ziemlich untergeordnet entwickelt und fehlt häufig ganz. Die Krystalle sind spröde, Spaltbarkeit fehlt.

	Gemessen	Berechnet
$p_1 : c = (110) : (001)$	*113° 54′	—
$p_4 : c = (1\bar{1}0) : (001)$	* 98° 14′	—
$p_1 : p_4 = (110) : (1\bar{1}0)$	* 89° 14′	—
$p_1 : b = (110) : (010)$	* 51° 6′	—
$m : c = (11\bar{1}) : (00\bar{1})$	* 51° 34′	—
$m : p = (11\bar{1}) : (110)$	62° 20′	62° 18′
$p_1 : o = (110) : (30\bar{1})$	43° 20′	43° 28′
$p_4 : o = (1\bar{1}0) : (30\bar{1})$	59° 38′	59° 22′

Die Auslöschungsrichtungen sind 17° gegen die Kante (110) (001) im vorderen linken Winkel γ geneigt. In dieser Richtung zeigt sich auch einseitig ein Büschel.

Kobaltsulfat und Kobaltnitrat geben keine Verbindungen mit Chinolin, weder wenn man sie in wässeriger noch in alkoholischer Lösung, noch in trockenem Zustande mit Chinolin zusammenbringt.

IV. Verhalten des Chinolins zu Kupfersalzen.

Cuprichinolinchlorhydrat, $CuCl_2$. 2 C_9H_7N.

Eine Verbindung von Chinolin mit Kupferchlorid fällt als blaugrauer Niederschlag aus, wenn man eine konzentrierte, wässerige Lösung von Kupferchlorid mit Chinolin versetzt. In trockenem Zustand bildet das Salz ein feines, leichtes, stahlblaues Pulver, welches bei Anwendung von verdünnteren Lösungen in kleinen, undeutlichen Kryställchen erhalten werden kann, die fast schwarz und undurchsichtig sind.

Analyse des Salzes:

Das Kupfer wurde mit Kali- oder Natronlauge ausgefällt. Es konnte nun das gebildete Oxyd nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen als solches zur Wägung gebracht werden, jedoch schien es bequemer, dasselbe nach dem unvollständigen Auswaschen in wenig Salpetersäure zu lösen, den Überschufs derselben, wenn nötig, etwas abzustumpfen und die schwach salpetersaure Lösung der Elektrolyse zu unterwerfen.

Die Bestimmung des Chlors wurde durch Fällen desselben mit salpetersaurem Silber ausgeführt.

1. Bestimmung des Kupfers.

0,2873 g Substanz ergaben 0,0596 g Kupferoxyd = 16,56 % Cu,
0,1067 g Substanz gaben 0,0173 g Cu = 16,21 % Cu,
0,1396 g Substanz ergaben 0,0225 g Cu = 16,12 % Cu.

2. Chlorbestimmung.

0,1092 g Substanz lieferten 0,0818 g Ag Cl = 18,52 % Cl,
0,1145 g Substanz ergaben 0,0857 g Ag Cl = 18,50 % Cl.

Hiernach kommt dem Salz die Formel:

$$CuCl_2 . 2\ C_9H_7N$$

zu, übereinstimmend mit derjenigen des bereits beschriebenen Kobaltchinolinchlorhydrates.

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	
Kupfer	16,13	16,56	16,21	16,12	pCt.
Chlor	18,07	18,50	18,52	—	„
Chinolin	65,80	—	—	—	„
	100,00 pCt.				

Das Salz ist wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, durch heisses Wasser wird dasselbe unter Abscheidung einer hellgrünen, basischen Verbindung zersetzt. Von Säuren wird das Cuprichinolinchlorhydrat unter Bildung von Doppelsalzen gelöst.

Es schmilzt bei 250° noch nicht, bei höherer Temperatur wird es zersetzt, es bleibt zuletzt CuO zurück.

Cuprichinolinchlorid, $CuCl_2 . 2\ [C_9H_7N . HCl.] . 2\ H_2O$.

Dieses Doppelsalz entsteht, wenn man eine konzentrierte alkoholische Lösung von Kupferchlorid mit Chinolin und rauchender Salzsäure versetzt, nach einigem Stehen scheidet sich dasselbe dann in Form prachtvoll

orangeroter Krystalle aus. Gut ausgebildete Krystalle dieses Salzes erhält man, wenn man eine verdünnte Lösung desselben an der Luft oder neben Vitriolöl verdunsten läfst.

Das *Cuprichinolinchlorid* wird durch Wasser sofort zersetzt unter Rückbildung der beiden Komponenten, es löst sich leicht auf in Säuren, nur wenig in Alkohol. Beim Trocknen wird es gelb, indem es Krystallwasser verliert.

Analyse des Salzes:

Die Bestimmung des Kupfers und des Chlors wurden auf dieselbe Weise, wie beim Cuprichinolinchlorhydrat angegeben, ausgeführt.

1. Bestimmung des Kupfers.

0,2353 g Substanz ergaben bei der Elektrolyse 0,0305 g Cu = 12,96 % Cu,

0,1522 g Substanz, auf gleiche Weise behandelt, gaben 0,0195 g Cu = 12,81 % Cu.

2. Chlorbestimmung.

0,3345 g Substanz, mit salpetersaurem Silber gefällt, gaben 0,3933 g AgCl = 28,89 % Cl,

0,2734 g Substanz ergaben 0,3166 g AgCl = 28,65 % Cl.

3. Wasserbestimmung.

0,3115 g Substanz verloren beim Trocknen über Schwefelsäure 0,0217 g, welche 6,97 % H_2O entsprechen.

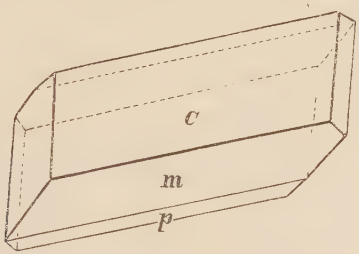
Aus diesen Prozentzahlen ergiebt sich die Formel:

$CuCl_2$. 2 [C_9H_7N. HCl]. 2 H_2O.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
Kupfer	12,63	12,96	12,81	pCt.
Chlor	28,30	28,65	28,89	„
H_2O	7,18	6,97	—	„
C_9H_8N.	51,89	—	—	„
	100,00 pCt.			

Das *Chinolinkupferchlorid* schmilzt bei 157° zu einer dunkelrotgelben Flüssigkeit, beim weiteren Erhitzen zersetzt es sich und hinterläfst einen schwarzen Rückstand.

Bei der krystallographischen Bestimmung ergab sich Folgendes:



Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}2149 : 1 : 1{,}2113$$
$$\beta = 81^0\ 28'$$

Beobachtete Formen: $c = \{001\}$, $m = \{111\}$, $p = \{\bar{1}11\}$.

Die Krystalle sind, wie bereits gesagt, von orangeroter Farbe, die Flächen sind meistens gekrümmt oder verzogen und geben zum Teil keine einheitlichen Reflexe. Die Flächen $p = (\bar{1}11)$ treten sehr untergeordnet auf und fehlen häufig ganz.

		Gemessen	Berechnet
m : m	(111) : (1$\bar{1}$1)	* 76° 40′	—
m : p	(111) : ($\bar{1}$11)	65° 28′	65° 28′
m : c	(111) : (001)	* 53° 27′	—
p : p	($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1)	83° 43′	85° 2′
p : c	($\bar{1}$11) : (00$\bar{1}$)	* 61° 5′	—

Die Auslöschungen finden diagonal statt, die Symmetrie-Ebene geht durch den spitzen, ebenen Winkel von c = (001). Durch c = (001) gesehen, wurden zwei symmetrisch liegende Büschel beobachtet und zwar in

der Normalen zur Symmetrie-Ebene, demnach ist die Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrie-Ebene.

Mit diesem Cuprichinolinchlorid isomorph ist das Mercurichinolinchlorid, auf welche Eigenschaft noch bei diesem näher eingegangen werden soll.

Spaltbarkeit ist nicht vorhanden.

Kupferacetat-Chinolin, $Cu(C_2H_3O_2)_2$. C_9H_7N.

Auf Zusatz von Chinolin zu einer wässerigen konzentrierten Lösung von neutralem essigsauren Kupfer entsteht sofort ein intensiv grüner, krystallinischer Niederschlag. Aus verdünnteren wässerigen oder auch essigsauren Lösungen setzen sich nach einiger Zeit kleine moosgrüne Kryställchen von derselben Zusammensetzung ab.

Analyse des Salzes:

Das Kupfer wurde wie oben bestimmt. Beim Glühen des Salzes für sich bleibt schliefslich Kupferoxyd zurück, welches Verhalten ebenfalls zur Bestimmung des Kupfers angewandt wurde.

0,2887 g Substanz gaben bei der Elektrolyse 0,0590 g Cu = 20,43 % Cu,

0,3667 g Substanz, mit Natronlauge gefällt, ergaben 0,0928 g CuO = 20,20 % Cu,

0,1305 g Substanz hinterliefsen beim Glühen 0,0330 g CuO = 20,16 % Cu.

Hieraus ergiebt sich die Formel:

$Cu(C_2H_3O_2)_2$. C_9H_7N.

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	
Kupfer	20,40	20,43	20,20	20,16	pCt.

Das *Kupferacetat-Chinolin* ist wenig löslich in kaltem Wasser, besser löslich in Alkohol. Beim Kochen mit Wasser und Alkohol tritt Zersetzung ein, indem sich ein basisches, hellgrünes Salz abscheidet. Von Säuren, mit Ausnahme von Essigsäure, wird die Verbindung unter Zersetzung gelöst.

Das Salz schmilzt bei 250° noch nicht.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigt Chinolin dem Kupfersulfat gegenüber. Fügt man nämlich zu einer konzentrierten, wässerigen Lösung von Kupfervitriol Chinolin, so entsteht nach heftigem Schütteln oder Umrühren ein schön grüner Niederschlag. Derselbe ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, in Alkohol unlöslich. Durch Erhitzen mit Wasser wird das Salz zersetzt, Säuren lösen es unter Zersetzung auf.

Dieselbe Verbindung hat auch Br. Lachowicz, wie eingangs bemerkt, dargestellt und analysiert. Er stellte für dieselbe die Formel:

$$3\ C_9H_7N.\ 2\ CuSO_4.\ H_2O$$

auf. Hiernach hätte die Verbindung die prozentische Zusammensetzung:

Kupfer	17,49 pCt.
SO_4	26,53 „
Chinolin	53,49 „
Wasser	2,49 „
	100,00 „

Entgegen den Angaben von Lachowicz ergab nun schon die qualitative Analyse der Verbindung die gänzliche Abwesenheit von Chinolin; beim Erhitzen der Substanz mit Natronlauge tritt keine Spur von Chinolingeruch auf, auch kann man, behufs quantitativer Bestimmung des Kupfers, direkt die salpetersaure Lösung des Salzes durch den galvanischen Strom zersetzen, ohne dafs

dabei die Zersetzungsprodukte von Chinolin bemerkt werden können.

Analyse des Salzes:

Zur quantitativen Analyse wurde das lufttrockene Salz benutzt. Die Bestimmung des Kupfers wurde auf elektrolytischem Wege in salpetersaurer Lösung vorgenommen. Die Schwefelsäure wurde durch Überführen in schwefelsauren Baryt bestimmt. Der Gehalt an Krystallwasser ergab sich beim Trocknen der Verbindung bei 120°, die Menge des Gesamtwassers beim schwachen Glühen des Salzes.

1. Bestimmung des Kupfers.

0,2945 g Substanz gaben 0,1363 g Cu = 46,29 % Cu,
0,2766 g Substanz ergaben 0,1283 g Cu = 46,38 % Cu,
0,2458 g Substanz gaben 0,1137 g Cu = 46,27 % Cu.

2. Schwefelsäure-Bestimmung.

0,2863 g Substanz, aus angesäuerter Lösung mit Chlorbarium gefällt, ergaben 0,1871 g $BaSO_4$ = 26,91 % SO_4,
0,3112 g Substanz gaben 0,2085 g $BaSO_4$ = 27,52 % SO_4,
0,2919 g Substanz gaben 0,1910 g $BaSO_4$ = 27,25 % SO_4.

3. Krystallwasserbestimmung.

0,2868 g Substanz verloren bei 120° getrocknet 0,0272 g, welche 9,50 % H_2O entsprechen.

4. Gesamtwasserbestimmung.

0,3264 g Substanz verloren beim vorsichtigen Glühen 0,0619 g = 18,96 % Gesamtwasser,
0,1319 g Substanz verloren 0,0256 g = 19,46 % H_2O.

Obige Prozentzahlen ergeben im Mittel:

Kupfer	46,32 pCt.
SO_4	27,34 „
Krystallwasser	9,50 „
Gesamtwasser	19,21 „

oder unter Berücksichtigung des Sauerstoffgehaltes:

CuO	58,02	pCt.
SO_3	22,78	„
H_2O	19,21	„
	100,01	„

Die Formel:

$$2\ CuSO_4.\ 3\ Cu(OH)_2.\ 4\ H_2O$$

verlangt

CuO	58,09	pCt.
SO_3	23,45	„
H_2O	18,46	„
	100,00	„

Wie aus dem Angeführten leicht ersichtlich, verlangen beide Formeln, sowohl die von Lachowicz, als die von mir aufgestellte, fast die gleiche Menge Schwefelsäure. Da nun Lachowicz in seinem Salze nur den Gehalt an Schwefelsäure bestimmte, so läfst sich die Aufstellung einer falschen Formel erklären.

Um sich von der Zusammensetzung dieses basischen Körpers eine Vorstellung zu machen, könnte man sich denselben derart aus Kupfersulfat entstanden denken, dafs in letzterem ein Teil des Krystallwassers durch $Cu(OH)_2$ oder ein Teil des Wasserstoffs des Krystallwassers durch Cu ersetzt wäre. Alsdann könnte man dieses folgendermafsen veranschaulichen, indem man von zwei Molekülen Kupfervitriol ausgeht, um immer ganze Moleküle in Rechnung bringen zu können.

$$2\ [CuSO_4 + 5H_2O] = 2\ CuSO_4 + 5\ [H_2(OH)_2]$$

$$2\ CuSO_4 + 3Cu(OH)_2 + 4H_2O = 2\ CuSO_4 + \left[\begin{matrix} 3\,Cu(OH)_2 \\ 2\,H_2(OH)_2 \end{matrix}\right]$$

oder

$$Cu\ SO_4 \left\{ \begin{matrix} H\ (O & - Cu - & O)H \\ H\ (OH) & & (OH)H \\ H\ (O & - Cu - & O)H \\ H\ (OH) & & (OH)H \\ H\ (O & - Cu - & O)H \end{matrix} \right\} CuSO_4$$

Kupferchlorür in salzsaurer Lösung wird ebenfalls von Chinolin gefällt, indem ein gelber Körper entsteht, welcher sich leicht beim Erwärmen in der übrigen Flüssigkeit löst und aus dieser Lösung beim Erkalten in gelben Krystallen wieder ausfällt. Diese Verbindung ist jedoch so unbeständig, dafs sie sich beim Trocknen schon unter Bildung schmutzig grüner Massen zersetzt; es wurde daher von einem weiteren Studium dieser Verbindung abgesehen.

Aus Kupfernitratlösungen wird, wie beim Kupfersulfat, durch Chinolin ein hellgrüner Niederschlag gefällt, der aus einem basischen Salze besteht.

V. Einwirkung von Chinolin auf Zinkverbindungen.

Die Verbindungen des Zinkchlorids mit Chinolin wurden, wie in der Einleitung angegeben, schon von H. Schiff dargestellt und untersucht. Analog dem Zinkchlorid geben auch Zinkbromid und Zinkjodid Niederschläge, wenn man die Lösungen derselben mit Chinolin versetzt.

Das *Zinkjodid-Chinolin* bildet ein weifses Pulver und ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, dagegen löslich unter teilweiser Zersetzung in heifsem Wasser, von Alkohol wird es in der Kälte nur wenig, dagegen leicht in der Wärme gelöst. Am Lichte färbt sich die Verbindung allmählich gelb. Die Analyse ergab für dieselbe

eine Zusammensetzung, welche mit der des Zinkchlorid-Chinolins übereinstimmt, nämlich:

$$ZnJ_2 . 2 (C_9H_7N)$$

Analyse des Salzes:

Das Zink wurde nach der bekannten Methode mit Schwefelwasserstoffgas als Schwefelzink gefällt und nach dem Filtriren und Trocknen im Wasserstoffstrome geglüht. Zur Bestimmung des Jods wurde die salpetersaure Lösung der Substanz mit Silbernitrat gefällt.

1. Zinkbestimmung.

0,3096 g Substanz ergaben 0,0527 g ZnS = 11,40 % Zn,
0,1437 g Substanz lieferten 0,0240 g ZnS = 11,19 % Zn.

2. Chlorbestimmung.

0,2063 g Substanz ergaben 0,1665 g AgJ = 43,61 % J.

Diese Zahlen führen zur Formel:

$$ZnJ_2 . 2 (C_9H_7N).$$

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
Zink	11,15	11,70	11,19	pCt.
Jod	43,93	43,61	—	„
Chinolin	44,92	—	—	„
	100,00 pCt.			

Bei dem Versuche das dem später zu beschreibenden salzsauren Doppelsalz des Jodcadmium-Chinolins analoge salzsaure Salz des Jodzink-Chinolins darzustellen, scheidet sich durch die Salzsäure so viel Jod aus, dafs das nachher ausfallende, farblose, krystallinische Salz nur noch wenig Jod enthält und wesentlich aus Chinolinzinkchlorid besteht. Nach längerem Stehen scheiden sich aus der Mutterlauge der farblosen Krystalle rotbraune, metallisch glänzende, spiefsige Nadeln von derselben Zusammensetzung aus.

Zinkbromid-Chinolin.

Dasselbe stellt ebenfalls ein weifses Pulver dar, welches etwas leichter im Wasser und Alkohol löslich wird, wie die Jodzinkverbindung, und mit diesem eine übereinstimmende Zusammensetzung besitzt. Seine Formel ist:

$$ZnBr_2 . 2 (C_9H_7N).$$

Auch von diesem Salze konnte der leichten Zersetzbarkeit wegen kein Doppelsalz erhalten werden.

Zinksulfat und Zinkacetat geben keine Verbindung mit Chinolin.

VI. Verhalten des Chinolins zu den Cadmiumverbindungen.

Cadmiumchlorid-Chinolin.

Versetzt man eine Lösung von Cadmiumchlorid in Wasser oder Alkohol mit Chinolin, so fällt ein dicker, weifser Niederschlag von der Zusammensetzung:

$$CdCl_2 . C_9H_7N$$

aus. Wendet man konzentrierte Lösungen an, so erstarrt die ganze Masse zu einem Brei.

Analyse:

Zur Bestimmung des Cadmiums wurde folgendermafsen verfahren: Man fällt zur Trennung des Cadmiums vom Chinolin ersteres mit Natriumcarbonat, löst

das abfiltrirte und unvollkommen ausgewaschene Cadmiumcarbonat in verdünnter Essigsäure und fällt aus dieser Lösung nach den Vorschriften von A. Brand [1]) das Cadmium mittelst des galvanischen Stromes. Zu diesem Zwecke führt man das Cadmium in das pyrophosphorsaure Doppelsalz durch Zusatz von wenig Natriumprophosphat über, welches man durch reichlichen Zusatz von Ammoniak in Lösung hält.

1. Cadmiumbestimmung.

0,2134 g Substanz ergaben 0,0773 g Cd = 36,25% Cd,
0,1897 g Substanz gaben 0,0681 g Cd = 35,94 % Cd.

2. Chlorbestimmung.

0,1763 g Substanz, mit salpetersaurem Silber gefällt, gaben 0,1608 g AgCl = 22,56 % Cl.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die schon oben angegebene Formel:

$CdCl_2$. C_9H_7N.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
Cadmium	35,89	35,94	36,25	pCt.
Chlor	22,73	22,56	—	,,
Chinolin	41,38	—	—	,,
	100,00 pCt.			

Das Salz riecht etwas nach Chinolin, in Wasser ist es wenig löslich, ebenso in Alkohol; verdünnte Säuren lösen es auf unter Bildung von Doppelsalzen. Das salzsaure Doppelsalz ist bereits früher von Williams (siehe Einleitung) dargestellt worden, der für dasselbe die Formel

$CdCl_2$. C_9H_7N. HCl.

aufstellte.

[1]) A. Brand, Zeitschrift für analytische Chemie, 1889, 581.

Cadmiumbromid-Chinolin.

Diese Verbindung entsteht, wenn man Bromcadmiumlösung mit Chinolin fällt, als weifser Niederschlag. Das Salz ist leicht löslich in heifsem Alkohol, aus welchem es beim Erkalten in weifsen Schüppchen krystallisiert. In kaltem Wasser ist die Verbindung wenig löslich, kochendes Wasser zersetzt dieselbe, ebenso wirken die Säuren.

Analyse:

Die Bestimmung des Cadmiums wurde nach der beim Chlorcadmium-Chinolin beschriebenen Methode ausgeführt. Der Gehalt an Brom wurde aus der beim Fällen mit salpetersaurem Silber gebildeten Menge Bromsilber berechnet.

1. Cadmiumbestimmung.

0,1956 g Substanz ergaben 0,0546 g Cd = 27,53 % Cd,
0,3257 g Substanz gaben 0,0900 g Cd = 27,62 % Cd.

2. Brombestimmung.

0,3104 g Substanz ergaben 0,2869 g Ag Br = 39,33 % Br,
0,2061 g Substanz lieferten 0,1900 g Ag Br = 39,23 % Br.

Hieraus ergiebt sich die Formel:

$CdBr_2 . C_9H_7N$.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
Cadmium	27,92	27,62	27,53	pCt.
Brom	39,88	39,33	39,23	„
Chinolin	32,20	—	—	„
	100,00 pCt.			

Von den beiden soeben beschriebenen Verbindungen verschieden in der Zusammensetzung ist die Verbindung des Chinolins mit Jodcadmium.

Das *Jodcadmium-Chinolin* enthält nämlich, wie die Analyse ergab, auf ein Molekül Cadmiumjodid zwei Moleküle Chinolin. Man erhält dasselbe, wenn man eine Lösung von Cadmiumjodid mit Chinolin versetzt, als dicken, weifsen Niederschlag. Die Lösung desselben in heifsem Alkohol scheidet beim Erkalten kleine Nädelchen aus.

Analyse des Salzes:

Die Cadmiumbestimmung wurde wie oben ausgeführt, die Bestimmung des Jods geschah in bekannter Weise durch Fällen mit salpetersaurem Silber.

1. Cadmiumbestimmung.

0,3020 g Substanz ergaben 0,0543 g Cd = 17,98 % Cd,
0,7490 g Substanz lieferten 0,1345 g Cd = 17,95 % Cd.

2. Jodbestimmung.

0,0825 g Substanz gaben 0,0625 g AgJ = 40,93 % J,
0,1731 g Substanz gaben 0,1308 g AgJ = 40,84 % J.

Demnach kommt der Verbindung die Formel zu:

$CdJ_2 . 2\ C_9H_7N$.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
Cadmium	17,97	17,98	17,95	pCt.
Jod	40,62	40,84	40,93	„
Chinolin	41,41	—	—	„
	100,00 pCt.			

Löst man *Cadmiumjodid-Chinolin* in Salzsäure, so erhält man nach kurzer Zeit schön gelbe, krystallinische Abscheidungen eines Doppelsalzes von Cadmiumjodid mit Chinolinchlorid. Läfst man nach dem Abfiltriren dieses Niederschlages die Flüssigkeit weiter verdunsten, so scheidet sich dieselbe Verbindung in dunkelgrünen, metallisch glänzenden Nädelchen ab, welche im durchfallenden Lichte schön rot gefärbt erscheinen.

Analyse des Salzes:

Zur Bestimmung des Cadmiums wurde dasselbe nach der oben beschriebenen Methode elektrolytisch abgeschieden. Chlor und Jod wurden zusammen mit Silbernitrat gefällt, das Gemenge von Ag Cl und Ag J gewogen, nachher im Chlorstrome geglüht, und aus der Gewichtsdifferenz der Gehalt an Chlor und Jod berechnet.

1. Cadmiumbestimmung.

0,2678 g Substanz ergaben 0,0415 g Cd = 15,49 % Cd,
0,3645 g Substanz lieferten 0,0560 g Cd = 15,36 % Cd.

2. Halogenbestimmung.

0,1964 g Substanz, mit salpetersaurem Silber gefällt, gaben 0,2105 g AgCl + AgJ. Beim Glühen im Chlorstrome verlor dieses Gemenge 0,0525 g, es waren demnach in demselben enthalten

0,1309 g AgJ und
0,0796 g AgCl,

welche 36,01 % Jod und 10,02 % Chlor entsprechen. Krystallwasser ist nicht vorhanden.

Aus obigen Prozentzahlen ergiebt sich die Formel:

$CdJ_2 . 2 (C_9H_7N . HCl)$.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
Cadmium	15,70	15,49	15,36	pCt.
Jod	36,41	36,01	—	„
Chlor	10,17	10,02	—	„
C_9H_8N	37,72	—	—	„
	100,00 pCt.			

Das Salz ist leicht in warmem Wasser und Säuren löslich, von Alkohol wird es nur wenig gelöst. Konzentrierte Säuren zersetzen die Verbindung.

Schmelzpunkt 126°.

Die Sauerstoffsalze des Cadmiums, wie Cadmiumsulfat und Cadmiumnitrat, geben keine Verbindungen mit Chinolin.

VII. Verbindungen des Chinolins mit Zinnsalzen.

Eine alkoholische Lösung von krystallisiertem Zinnchlorür giebt beim Versetzen mit Chinolin einen dicken, weifsen Niederschlag. Derselbe zeigte bei wiederholter Darstellung eine ganz wechselnde Zusammensetzung, so dafs angenommen werden mufste, es läge ein willkürliches Gemenge verschiedener Verbindungen vor. Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag löst sich leicht in verdünnter Salzsäure, aus welcher Lösung sich nach einigem Stehen ein Doppelsalz von salzsaurem Chinolin mit Zinnchlorür in Form kleiner, farbloser Nadeln abscheidet. Konzentrierte Lösungen von Zinnchlorür in Salzsäure geben mit Chinolin sofort einen weifsen, krystallinischen Niederschlag.

Analyse des Salzes:

Zur Bestimmung des Zinns wurde die Lösung des Salzes mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das gebildete Zinnsulfür wurde durch Glühen in Zinnoxyd übergeführt. Direkt konnte das Zinn in Zinnoxyd verwandelt werden, indem man die Substanz in einem gewogenen Tiegel durch wiederholtes Eindampfen mit Salpetersäure oxy-

dierte; der Rückstand bestand aus SnO_2 und wurde geglüht und gewogen.

Um die Chlorbestimmung ausführen zu können, mufste zunächst das Zinn entfernt werden. Man benutzt also am bequemsten die vom SnS-Niederschlage abfiltrierte Flüssigkeit. Dieselbe wurde zur Verjagung des Schwefelwasserstoffes eingedampft, dessen letzte Reste in ammoniakalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert wurden. Im Rückstande liefs sich das Chlor dann mit Silbernitrat fällen.

1. Zinnbestimmung.

0,1357 g Substanz lieferten 0,0575 g SnO_2 = 33,31 % Sn,
0,1403 g Substanz ergaben 0,0590 g SnO_2 = 33,09 % Sn.

2. Chlorbestimmung.

0,0975 g Substanz lieferten 0,1187 g AgCl = 30,10 % Cl,
0,1138 g Substanz ergaben 0,1397 g AgCl = 30,35 % Cl.

Krystallwasser konnte nicht nachgewiesen werden.

Obige Zahlen führen zur Formel:

$SnCl_2 . C_9H_7N . HCl$.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
Zinn	33,23	33,31	33,09	pCt.
Chlor	30,04	30,10	30,35	„
C_9H_8N	36,73	—	—	„
	100,00 pCt.			

Das *Chinolinstannochlorid* wird durch Wasser zersetzt, ist unlöslich in Alkohol, dagegen leicht löslich in Säuren.

Schmelzpunkt 127°.

Chinolinstannichlorid.

Eine salzsaure Lösung von Zinntetrachlorid zeigt gegen Chinolin dasselbe Verhalten wie Zinnchlorür. Chi-

nolin ruft darin nämlich einen weifsen Niederschlag, bestehend aus dem Doppelsalze, hervor. Derselbe löst sich in überschüssiger Säure auf und fällt aus dieser Lösung wieder in langen, glänzenden Nadeln aus.

Gang der Analyse:

Die Bestimmung der Bestandteile des Chinolinstannichlorids geschah nach den oben angegebenen Methoden.

1. Zinnbestimmung.

0,2292 g Substanz ergaben 0,0565 g SnO_2 = 19,38 % Sn,
0,2410 g Substanz gaben 0,0610 g SnO_2 = 19,89 % Sn.

2. Chlorbestimmung.

0,1781 g Substanz lieferten 0,2627 g AgCl = 36,47 % Cl,
0,0926 g Substanz lieferten 0,1353 g AgCl = 36,13 % Cl.

Ein Gehalt an Krystallwasser konnte nicht nachgewiesen werden.

Obige Zahlen ergeben die Formel:

$SnCl_4 . 2(C_9H_7N . HCl)$.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
Zinn	19,92	19,38	19,89	pCt.
Chlor	36,09	36,47	36,13	„
C_9H_8N	44,09	—	—	„
	100,00 pCt.			

Das *Chinolinstannichlorid* ist in verdünnten Säuren sehr leicht löslich, von Wasser wird es zersetzt.

Der Schmelzpunkt liegt über 250°.

VIII. Verbindungen von Chinolin mit Quecksilberverbindungen.

Von allen Metallsalzen zeigen diejenigen des Quecksilbers neben denen des Cadmiums das gröfste Verbindungsvermögen mit Chinolin.

Dem bereits in der Einleitung beschriebenen Quecksilberchlorid-Chinolin analog kann man Verbindungen mit Quecksilberjodid und -bromid erhalten.

Quecksilberbromid-Chinolin.

Dieses Salz entsteht als weifser, voluminöser Niederschlag, wenn man eine wässerige oder alkoholische Lösung von Quecksilberbromid mit Chinolin versetzt. Durch Erwärmen kann der Niederschlag etwas in Alkohol gelöst werden, beim Erkalten dieser Lösung erhält man dann das Salz in glänzenden, weifsen Schüppchen.

Analyse des Salzes:

Aus der schwach salzsauren Lösung wurde das Quecksilber mit Schwefelwasserstoffgas als Schwefelquecksilber gefällt. Dasselbe wurde nach dem Filtrieren und Auswaschen bei 100° getrocknet. Die Bestimmung von Brom geschah durch Fällen desselben mit Silbernitrat.

1. Quecksilberbestimmung.

0,1653 g Substanz ergaben 0,0778 g HgS = 40,57% Hg,
0,3877 g Substanz gaben 0,1830 g HgS = 40,71% Hg.

2. Brombestimmung.

0,2357 g Substanz lieferten 0,1798 g AgBr = 32,47% Br,
0,1399 g Substanz lieferten 0,1069 g AgBr = 32,53% Br.

Demnach hat das Salz die Zusammensetzung:

$HgBr_2 . C_9H_7N$.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
Quecksilber	40,96	40,57	40,71	pCt.
Brom	32,67	32,53	32,47	„
Chinolin	26,37	—	—	„
	100,00 pCt.			

Das Salz ist fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Bromkalium. Alle Säuren bewirken Zersetzung der Verbindung, so dafs kein Doppelsalz dargestellt werden konnte. In trockenem Zustande riecht das Salz wie alle übrigen nach Chinolin.

Schmelzpunkt 204°.

Wendet man statt der bei der Darstellung von $HgBr_2 . C_9H_7N$ gebrauchten wässerigen oder alkoholischen Quecksilberbromidlösung eine solche in Bromkalium an, so erhält man beim Zufügen von Chinolin einen ebenfalls weifsen Niederschlag, dessen Analyse ergab, dafs in demselben 1 Molekül Quecksilberbromid mit 2 Molekülen Chinolin vereinigt ist. Dieselbe Verbindung kann auch aus dem $HgBr_2 . C_9H_7N$ dargestellt werden, wenn man sich durch Erwärmen desselben mit Bromkaliumlösung eine konzentrierte Lösung herstellt. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Erkalten das Salz mit 2 Chinolin ab.

Analyse:

Die Bestimmungen von Quecksilber und Brom wurden nach den bereits angeführten Methoden ausgeführt.

1. Quecksilberbestimmung.

0,7513 g Substanz ergaben 0,2828 g $HgS = 32,44\,\%$ Hg.

2. Brombestimmung.

0,3450 g Substanz lieferten 0,2078 g $AgBr = 25,62\,\%$ Br.

Hieraus berechnet sich die Formel:

$HgBr_2 . 2 (C_9H_7N)$.

	Berechnet	Gefunden	
Quecksilber	32,41	32,44	pCt.
Brom	25,85	25,62	„
Chinolin	41,74	—	„
	100,00 pCt.		

Die Eigenschaften sind denen des $HgBr_2 . C_9H_7N$ gleich. Für sich erhitzt, wird das Salz über 100° feucht und schmilzt bei 186°, also um 18° niedriger wie das erste Salz.

An dieser Stelle möge auch schon erwähnt sein, dafs die später zu beschreibende Verbindung von 1 Molekül Quecksilberjodid mit 2 Molekülen Chinolin ebenfalls genau 18° niedriger schmilzt als die Verbindung, welche gleiche Anzahl Moleküle der Komponenten enthält. Der Schmelzpunkt einer Verbindung wird also durch Hinzutritt eines Moleküls Chinolin um 18° herabgedrückt. Eine Verbindung von 1 Molekül Quecksilberchlorid mit 2 Molekülen Chinolin konnte nicht erhalten werden.

Quecksilberjodid-Chinolin.

Eine in der Wärme mit Chinolin versetzte alkoholische Lösung von Quecksilberjodid scheidet beim Erkalten das Quecksilberjodid-Chinolin in schön gelben, glänzenden Krystallblättchen aus.

Analyse des Salzes:

Die Quecksilberbestimmung wurde, wie bereits beim Quecksilberbromid-Chinolin beschrieben, ausgeführt.

Die Bestimmung des Jods mufste, da das Salz in Salpetersäure nicht löslich ist, sondern von dieser unter Jodausscheidung zersetzt wird, in folgender Weise vorgenommen werden. Die gewogene Menge Substanz wurde

mit einem Ueberschusse von Silbernitratlösung, dann erst mit Wasser und Salpetersäure versetzt und so lange erhitzt, bis alles Jod in Jodsilber umgewandelt war. Nach dem Erkalten wurde dieses abfiltriert. Das Jodsilber setzt sich bei diesem Verfahren sehr rasch und gut ab, so dafs die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar erscheint.

1. Quecksilberbestimmung.

0,1988 g Substanz ergaben 0.0795 g HgS = 34,47 % Hg,
0,1978 g Substanz lieferten 0,0785 g HgS = 34,20 % Hg.

2. Jodbestimmung.

0,1748 g Substanz ergaben 0,1394 g AgJ = 43,10 % J,
0,1864 g Substanz gaben 0,1458 g AgJ = 43,25 % J.

Dem vorliegenden Salze kommt demnach die Zusammensetzung zu:

$HgJ_2 . C_9H_7N$.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
Quecksilber	34,37	34,47	34,20	pCt.
Jod	43,15	43,10	43,25	„
Chinolin	22,48	—	—	„
	100,00 pCt.			

In Wasser und kaltem Alkohol ist das Salz fast unlöslich, dagegen ist es leicht löslich in warmem Alkohol, Jodkalium und Ammoniumsalzen. Durch Säuren wird es sofort zersetzt, indem sich Quecksilberjodid ausscheidet, während das Chinolin mit der Säure sich verbindet und in Lösung geht.

Quecksilberjodid-Chinolin schmilzt bei 168°, beim weiteren Erhitzen wird es zersetzt.

Die zweite Verbindung des Chinolins mit dem Quecksilberjodid, von der Formel

$HgJ_2 . 2(C_9H_7N)$,

entsteht auf dieselbe Weise wie das entsprechende Quecksilberbromidsalz, indem man eine Lösung von Quecksilberjodid in Jodkalium mit Chinolin fällt, oder das vorhin beschriebene Salz in der Wärme in Jodkalium löst und auskrystallisieren läfst. Es wird hierbei in kleinen gelben, nadelförmigen Kryställchen erhalten, während HgJ_2. C_9H_7N in Form kleiner Blättchen ausfällt.

Analyse des Salzes:

Die analytische Bestimmung der Bestandteile dieser Verbindung wurde nach den oben beschriebenen Methoden ausgeführt.

1. Quecksilberbestimmung.

0,3621 g Substanz lieferten 0,1200 g HgS = 28,50 % Hg,
0,3517 g Substanz lieferten 0,1170 g HgS = 28,66 % Hg.

2. Jodbestimmung.

0,1976 g Substanz lieferten 0,1287 g Ag J = 35,21 % J,
0,2297 g Substanz ergaben 0,1501 g Ag J = 35,30 % J.

Hieraus ergiebt sich die Formel:

HgJ_2. 2 (C_9H_7N).

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
Quecksilber	28,14	28,50	28,66	pCt.
Jod	35,60	35,30	35,21	„
Chinolin	36,26	—	—	„
	100,00 pCt.			

Beim Erhitzen schmilzt das Salz bei 150°, also um 18° niedriger als das Salz mit 1 Molekül-Chinolin, wie dies bereits früher erwähnt wurde. Die übrigen Eigenschaften stimmen mit denen des HgJ_2. C_9H_7N überein.

Quecksilberoxydulnitrat-Chinolin.

Auf Zusatz von Chinolin zu einer konzentrierten, zweckmäfsig mit etwas Salpetersäure angesäuerten, wässerigen Lösung von Quecksilberoxydulnitrat fällt ein voluminöser, weifsgrauer Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade in der übrigen Flüssigkeit löst und beim Erkalten dieser Lösung krystallinisch abgeschieden wird. Dieselbe Verbindung wurde durch freiwilliges Verdunsten sehr verdünnter Lösungen in grofsen gut ausgebildeten Krystallen erhalten, welche krystallographisch untersucht wurden.

Die Verbindung ist äufserst empfindlich, schon durch kaltes Wasser tritt Zersetzung ein, indem Chinolin frei wird und auf das Quecksilberoxydulnitrat reduzierend einwirkt. Gegen Alkohol ist sie indifferent.

Analyse des Salzes:

Die Bestimmung des Quecksilbers geschah auf folgende Weise. Eine abgewogene Menge der Verbindung wurde mit verdünnter Salzsäure und Zinnchlorür im Überschufs versetzt und zum Kochen erhitzt. Hierbei schied sich alles Quecksilber als Metall aus. Dasselbe wurde, nachdem die einzelnen Metallkügelchen zu einer Kugel vereinigt worden waren, auf gewogenem Filter gesammelt und über Schwefelsäure getrocknet.

Zur Bestimmung der Salpetersäure wurde die Substanz mit überschüssigem Barytwasser gekocht, bis der Geruch nach Chinolin verschwunden war. Durch Einleiten von Kohlensäure wurde der überschüssige Baryt ausgefällt, während der salpetersaure Baryt in Lösung blieb. Nach dem Abfiltrieren des gebildeten Niederschlages mufste die Flüssigkeit wieder erhitzt werden, um den etwa vorhandenen doppelt kohlensauren Baryt zu zersetzen; in dem Filtrate konnte dann der Baryt

aus angesäuerter Lösung mit Schwefelsäure gefällt werden.

1. Quecksilberbestimmung.

0.7490 g Substanz ergaben 0,3829 g Hg = 51,12 % Hg,
0,3707 g Substanz gaben 0,1886 g Hg = 50,89 % Hg.

2. Salpetersäurebestimmung.

0,3378 g Substanz lieferten 0,1025 g $BaSO_4$ 16,14 % NO_3,
0,3372 g Substanz gaben 0,1015 g $BaSO_4$ = 16,01 % NO_3.

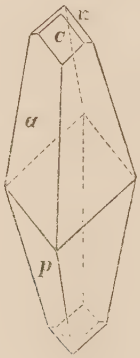
Diese Zahlen führen zur Formel:

$HgNO_3 . C_9H_7N$.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
Quecksilber	51,43	51,12	50,89	pCt.
NO_3	15,84	16,01	16,14	„
Chinolin	32,73	—	—	„
	100,00 pCt.			

Das *Quecksilberoxydulnitrat-Chinolin* ist in Salpetersäure löslich. Beim Erhitzen schmilzt es unter Aufschäumen und hinterläfst einen schwarzen, porösen Rückstand.

Die Resultate der krystallographischen Untersuchung von $HgNO_3 . C_9H_7N$.



Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}0556 : 1 : 3{,}8644$$
$$\beta = 115^0\ 59'\ 31''$$

Beobachtete Formen:

$$o = \{111\},\ p = \{\bar{1}11\},\ c = \{001\},\ n = \{\bar{1}15\}.$$

Die Krystalle sind häufig 1 cm grofs, weingelb und sehr stark lichtbrechend. Habitus (111) ($\bar{1}11$). Die Flächen $n = (\bar{1}15)$ treten sehr untergeordnet auf und fehlen häufig ganz.

	Gemessen	Berechnet
$o : p = (111) : (11\bar{1})$	$21^0\ 10'$	$21^0\ 21'$
(Basalkante)		
$o : c = (111) : (001)$	* $61^0\ 26'$	—
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	* $79^0\ 14'$	—
$o : p = (111) : (\bar{1}11)$	* $91^0\ 7'$	$90^0\ 44'$
(Seitenkante)		
$p : p = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$91^0\ 27'$	$92^0\ 9'$
$p : c = (\bar{1}11) : (001)$	* $82^0\ 48'$	—
$p : n = (\bar{1}11) : (\bar{1}15)$	$41^0\ 58'$	$42^0\ 33'$
$n : c = (\bar{1}15) : (001)$	$55^0\ 18'$	$54^0\ 39'$
$n : n = (\bar{1}15) : (\bar{1}\bar{1}5)$	$72^0\ 34'$	$72^0\ 36'$

Die optische Axenebene liegt senkrecht zur Symmetrieebene. Axenwinkel etwa 90°.

Spaltbarkeit ist nicht vorhanden.

Von Chinolindoppelsalzen konnte beim Quecksilber nur das Mercurichinolinchlorid erhalten werden, da alle andern Quecksilberchinolin-Verbindungen durch Säuren zersetzt werden.

Mercurichinolinchlorid.

Mercurichinolinchlorhydrat (siehe Einleitung) ist in Salzsäure aufserordentlich leicht löslich. Läfst man

eine derartige, mäfsig konzentrierte Lösung freiwillig verdunsten, so erhält man nach einiger Zeit kleine, stark glänzende, schön ausgebildete Krystalle des Doppelsalzes. Dieselben habe ich ebenfalls krystallographisch genauer untersucht, die erhaltenen Resultate finden sich weiter unten zusammengestellt.

Man kann natürlich bei der Darstellung auch direkt vom Quecksilberchlorid ausgehen und die salzsaure Lösung desselben mit Chinolin versetzen. Nimmt man jedoch hierbei zu konzentrierte Lösungen, so kann es geschehen, dafs nachher zugleich mit dem Doppelsalze Quecksilberchlorid in grofsen Nadeln ausfällt, welches durch seine Krystallform leicht neben den pyramidalen Krystallen des Doppelsalzes erkannt werden kann. Bei der Darstellung von Chinolinquecksilberchlorid wurde bei längerem Stehen eine gleichzeitige, in Folge von Reduction entstandene Ausscheidung von metallischem Quecksilber in Form kleiner Kügelchen beobachtet.

Analyse:

Das Quecksilber wurde als Schwefelquecksilber ausgefällt, der Gehalt an Chlor ergab sich durch Überführen desselben in Chlorsilber. Zur Krystallwasserbestimmung wurde das Salz längere Zeit über conc. Schwefelsäure getrocknet.

1. Quecksilberbestimmung.

0,2239 g Substanz ergaben 0,0822 g HgS = 31,64 % Hg,
0,1848 g Substanz lieferten 0,0676 g HgS = 31,55 % Hg.

2. Chlorbestimmung.

0,1593 g Substanz ergaben 0,1381 g AgCl = 21,43 % Cl,
0,1700 g Substanz lieferten 0,1495 g AgCl = 21,74 % Cl.

3. Krystallwasserbestimmung.

0,5722 g Substanz verloren 0,0316 g, welche 5,51 % Wasser entsprechen.

Die Zusammensetzung dieses Doppelsalzes wird demnach durch die Formel

$$HgCl_2 . 2 (C_9H_7N . HCl) . 2 H_2O$$

ausgedrückt, während dem bereits erwähnten Mercurichinolinchlorhydrat die Formel zukommt

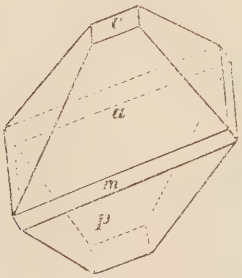
$$HgCl_2 . C_9H_7N$$

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
Quecksilber	31,40	31,64	31,55	pCt.
Chlor	21,21	21,74	21,43	„
H_2O	5,63	5,51	—	„
C_9H_8N	41,76	—	—	„
	100,00 pCt.			

Das Doppelsalz ist wenig löslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Säuren.

Es schmilzt schon bei 91°, bei welcher Temperatur auch ein starker Geruch von Chinolin auftritt.

Krystallographische Bestimmung des Mercurichinolinchlorids.



Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a : b : c = 1{,}2018 : 1 : 1{,}2074$

$\beta = 81^0\ 48'\ 45''$

Beobachtete Formen:

$m = \{33\bar{1}\}$, $o = \{111\}$, $p = \{\bar{1}11\}$, $c = \{001\}$.

Das Salz bildet kleine, farblose, glasglänzende Krystalle. Habitus (111) ($\bar{1}11$). Die Flächen $m = \{\bar{3}31\}$ treten sehr untergeordnet auf und fehlen häufig ganz.

	Gemessen	Berechnet
c : o = (001) : (111)	53° 29′	53° 40′
c : p = (00$\bar{1}$) : ($\bar{1}$11)	61° 5′	60° 39′
c : m = (001) : (33$\bar{1}$)	97° 2′	96° 59′
o : m = (111) : (33$\bar{1}$)	43° 23′	43° 19′
o : p = (111) : ($\bar{1}$11)	* 65° 31′	—
(Seitenkante)		
o : o = (111) : (1$\bar{1}$1)	* 76° 32′	—
o : p = (111) : (11$\bar{1}$)	65° 25′	65° 40′
(Basalkante)		
p : m = ($\bar{1}$11) : (33$\bar{1}$)	22° 39′	22° 22′
p : p = ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1)	* 84° 39′	—
m : m = (33$\bar{1}$) : (33$\bar{1}$)	99° 23′	99° 28′

Die Auslöschungen finden diagonal auf der Fläche c = (001) statt. Die Ebene der optischen Axen liegt parallel der Symmetrieebene, welche durch den spitzen, ebenen Winkel der Fläche c = (001) geht. Die Axen durch die Flächen c = (001) sind nicht sichtbar, man nimmt nur undeutlich ein Büschel wahr.

Spaltbarkeit fehlt.

Besonders interessant ist das *Mercurichinolinchlorid* wegen seines Isomorphismus mit dem *Cuprichinolinchlorid*, welches bereits S. 25 beschrieben wurde. Es ist dieses das dritte bis jetzt bekannte Beispiel von Isomorphismus zwischen Kupfer- und Quecksilberverbindungen.

Die den Krystallformen dieser beiden Salze zukommenden Axenverhältnisse und Winkel zeigen eine solche Übereinstimmung, dafs ich dieselben hier tabellarisch zusammenstellen möchte.

	$CuCl_2 . 2(C_9H_7N . HCl) . 2H_2O$.	$HgCl_2 . 2(C_9H_7N . HCl) . 2H_2O$.
Axenverhältnis a : b : c	1,2149 : 1 : 1,2113	1,2018 : 1 : 1,2074
Winkel β	81° 28′	81° 48′ 45″
Winkel		
(001) : (111)	53° 27′	53° 40′
(00$\bar{1}$) : ($\bar{1}$11)	61° 5′	60° 39′
(111) : ($\bar{1}$11)	65° 28′	65° 31′
(111) : (1$\bar{1}$1)	76° 40′	76° 32′
($\bar{1}$11) : ($\bar{1}$1$\bar{1}$)	85° 2′	84° 39′

IX. Einwirkung von Chinolin auf andere Salze.

Bleinitrat in konzentrierter, wässeriger Lösung wird durch Chinolin gefällt, es bildet sich ein basisches Salz in Form eines weifsen krystallinischen Niederschlages. Derselbe löst sich beim Erwärmen leicht in der übrigen

Flüssigkeit auf und krystallisiert während des Erkaltens in glänzenden Blättchen. Die Analyse führte zur Formel:

$$Pb(NO_3)_2 . Pb(OH)_2.$$

	Berechnet	Gefunden
Blei	72,35	71,51 pCt.

Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Fällen von Bleinitrat mit Pyridin und anderen stickstoffhaltigen organischen Basen.

Einen auffallenden Unterschied zeigen die beiden Elemente Kobalt und Nickel in ihrem Verhalten gegen Chinolin. Während nämlich Kobaltchlorür, wie oben gezeigt wurde, eine wohlcharakterisierte, wenn auch leicht zersetzbare chemische Verbindung mit Chinolin eingeht, bleiben sowohl Nickelchlorür als auch alle anderen Salze des Nickels davon unverändert. Nur wenn man wasserfreies Nickelchlorür in trockenem Zustande mit Chinolin erhitzt, tritt eine Veränderung ein, indem sich die ganze Masse violett bis rot färbt; jedoch wird diese anscheinend entstandene Verbindung schon durch die kleinste Menge Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform oder Säuren wieder zerstört, unter Rückbildung der beiden Komponenten.

Uranacetat giebt keine Reaktion mit Chinolin.

Wasserfreies **Aluminiumchlorid** wird durch Chinolin wie durch Ammoniak gefällt, es entsteht ein flockiger Niederschlag von Aluminiumhydroxyd. Auch in salzsaurer Lösung geht das Chinolin mit Aluminiumchlorid keine Verbindung ein.

Übersicht der neu dargestellten Verbindungen.

A) *Metallochinolide.*

1. $Co\ Cl_2\ .2(C_9\ H_7\ N)$
2. $Cu\ Cl_2.\ 2(C_9\ H_7\ N)$
3. $Cu\ (C_2H_3O_2)_2.\ C_9\ H_7\ N$
4. $Zn\ J_2.2(C_9\ H_7\ N)$
5. $Zn\ Br_2.\ 2(C_9\ H_7\ N)$
6. $Cd\ Cl_2.\ C_9\ H_7\ N$
7. $Cd\ Br_2.\ C_9\ H_7\ N$
8. $Cd\ J_2.\ 2(C_9\ H_7\ N)$
9. $Hg\ Br_2.\ C_9\ H_7\ N$
10. $Hg\ Br_2.\ 2(C_9\ H_7\ N)$
11. $Hg\ J_2.\ C_9\ H_7\ N$
12. $Hg\ J_2.\ 2(C_9\ H_7\ N)$
13. $Hg\ NO_3.\ C_9\ H_7\ N.$

B) *Doppelsalze.*

14. $Mn\ Cl_2.\ C_9\ H_7\ N.\ HCl$
15. $Fe_2\ Cl_6.\ 2(C_9\ H_7\ N.\ HCl)$
16. $Cu\ Cl_2.\ 2(C_9\ H_7\ N.\ HCl).\ 2H_2\ O$
17. $Sn\ Cl_2.\ C_9\ H_7\ N.\ HCl$
18. $Sn\ Cl_4.\ 2(C_9\ H_7\ N.\ HCl)$
19. $Cd\ J_2.\ 2(C_9\ H_7\ N.\ HCl)$
20. $Hg\ Cl_2.\ 2(C_9\ H_7\ N.\ HCl).\ 2H_2\ O.$

C) *Basische Verbindungen.*

21. $2Cu\ SO_4.\ 3Cu\ (OH)_2.\ 4H_2\ O.$
22. $Pb\ (NO_3)_2.\ Pb\ (OH)_2.$

II.

Ueber Mercuri-Kobaltammonium-Verbindungen.

Derivate von Metall-Ammoniumverbindungen, in welchen der Wasserstoff zum Teil durch andere einfache oder zusammengesetzte Radikale ersetzt ist, sind bis jetzt nur wenige bekannt. Es sind das eine Reihe von Verbindungen, welche als Kobaltammoniumchloride betrachtet werden können, in denen der Wasserstoff teilweise durch die einwertigen Atomgruppen -Hg Cl oder -Hg OH ersetzt ist. [1])

Im Folgenden erlaube ich mir nun einige Derivate von Kobaltammoniumjodiden zu beschreiben, deren Wasserstoff zum Teil durch die Gruppen -Hg J oder -Hg OH vertreten ist. Solche Verbindungen bilden sich, wenn man Doppelsalze von Kobaltammoniumjodiden mit Quecksilberjodid durch Kali- oder Natronlauge zersetzt oder das Gemisch der Lösungen von Kobalt-Ammoniumverbindungen und Quecksilberjodid mit Kali- oder Natronlauge fällt

---

Bei der Darstellung der *Mercuri-Kobaltammoniumjodide* mufs ganz besondere Vorsicht angewandt werden. Diese Salze zersetzen sich nämlich in feuchtem Zustande sehr rasch, so dafs man, um eine Zersetzung derselben möglichst zu verhindern, dem Ausfällen das Abfiltrieren auf dem Fufse folgen lassen mufs. Ferner ist es notwendig, die Darstellung bei niedriger Temperatur vorzunehmen, unter keinen Umständen darf man warme Lösungen anwenden, da hierbei die entstehende Verbindung sofort zersetzt würde. Schliefslich ist noch darauf zu

[1]) Vortmann und Morgulis, Ber. d. deutschen chem. Ges. XXII, 644.

achten, dafs von dem zur Lösung des Quecksilberjodids erforderlichen Jodkalium kein Ueberschufs angewendet werde. Letzteres wirkt nämlich stark lösend auf die *Mercuri-Kobaltammoniumjodide* und verhindert so in Fällen, in welchen nur wenig Alkali gebraucht werden darf, das Ausfallen des betr. Salzes. Am zweckmäfsigsten ist es deshalb, für alle Versuche eine in der Wärme gesättigte Lösung von Quecksilberjodid in Jodkalium mit bekanntem Gehalte herzustellen und von dieser bei jedem Versuche die vorgeschriebene Menge zu entnehmen. Ebenso verwendet man vorteilhaft zu einzelnen Fällungen eine Kali- oder Natronlauge von bekanntem Gehalt (etwa 5—10%).

Die Bestimmung der Mercuri-Kobaltammoniumjodide.

Da alle hierher gehörenden Verbindungen dieselben Bestandteile nur in verschiedenen Gewichtsverhältnissen enthalten, also auch bei allen der Gang der Analyse der gleiche ist, erscheint es mir passend, die Methode, nach welcher die Salze analysiert wurden, im allgemeinen Teile anzuführen.

Die ganze Analyse wurde in zwei besondern Proben ausgeführt. In der einen wurden Quecksilber und Kobalt, in der andern das Jod bestimmt.

1. Die Bestimmung des Quecksilbers.

Die abgewogene Menge Substanz wurde durch Salzsäure in Lösung gebracht, was oft nur durch längeres Kochen bewerkstelligt werden konnte, und das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der entstandene Niederschlag von Schwefelquecksilber wurde auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter angesammelt, ausgewaschen und bei derselben Temperatur bis zum constanten Gewicht getrocknet.

2. Bestimmung des Kobalts.

Das Filtrat von Schwefelquecksilber wurde zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs erhitzt und dann unter Zusatz von Salpetersäure zur Vertreibung des Jods vollends abgedampft. Aus der mit Ammoniak und Ammoniumoxalat versetzten Lösung des Rückstandes wurde das Kobalt mit Hülfe des galvanischen Stromes abgeschieden.

3. Jodbestimmung.

Da alle Mercuri-Kobaltammoniumjodide in verdünnter Salpetersäure unlöslich sind, durch konzentrierte Salpetersäure aber unter Ausscheidung von Jod zersetzt werden, so wurde die abgewogene Menge Substanz zuerst mit überschüssiger Silbernitratlösung, dann erst mit Wasser und Salpetersäure versetzt und so lange erwärmt, bis alles Jod in Jodsilber umgewandelt war, was daran erkannt werden konnte, dafs die auf dem Boden des Gefässes befindliche Substanz rein gelb gefärbt war. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert und die weitere Bestimmung in bekannter Weise vorgenommen.

Die Bestimmung des Ammoniaks ist zur Aufstellung einer Formel für die hierher gehörenden Verbindungen nicht notwendig, da in jedem Salze die Anzahl der Ammoniak-Atomgruppen durch das zur Darstellung angewandte Kobaltammoniumsalz bekannt ist.

Bei der speziellen Beschreibung der von mir dargestellten Verbindungen rühren die erhaltenen Prozentzahlen jedesmal von verschiedenen Darstellungen her, was durch die Zahlen I, II, III kenntlich gemacht ist.

Trotz Anwendung der oben beschriebenen Vorsichtsmafsregeln tritt immer eine geringe Zersetzung der Verbindungen ein, so dafs die bei der Analyse erhaltenen Zahlen nicht immer eine schöne Uebereinstimmung zeigten.

I. Verbindungen von Quecksilberjodid mit Luteokobaltchlorid.

Versetzt man eine wässerige Lösung von Luteokobaltchlorid mit stark alkalischem Nessler'schen Reagens, so fällt ein voluminöser hellbrauner Niederschlag aus. Derselbe setzt sich sehr rasch ab; er wurde zunächst durch Dekantation, dann auf dem Saugfilter ausgewaschen und getrocknet.

Das Salz ist in Wasser und Alkohol unlöslich, in Salzsäure schwer löslich.

Analyse des Salzes.

Zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile wurde die oben angegebene Methode angewandt.

1. Bestimmung des Quecksilbers und Kobalts.

0,1987 g Substanz ergaben 0,1065 g Hg S = 46,20 % Hg
und 0,0133 g Co = 6,68 % Co,
0,2316 g Substanz gaben 0,1244 g Hg S = 46,32 % Hg
und 0,0152 g Co = 6.53 % Co,
0,1525 g Substanz ergaben 0,0824 g Hg S = 46,60 % Hg
und 0,0102 g Co = 6,71 % Co.

2. Bestimmung des Jods.

0,1712 g Substanz ergaben 0,0385 g Ag J = 29.21 % J,
0,1502 g Substanz lieferten 0,0275 g Ag J = 29,59 % J,
0,1683 g Substanz lieferten 0,0347 g Ag J = 29,10 % J.

Aus diesen Prozentzahlen berechnet sich die Formel:

$$Co_2N_{12}H_{32}.(HgOH)_4\,J_4.(OH)_2.$$

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
Quecksilber	46,32	46,20	46,32	46,60 %
Jod	29,30	29,21	29,59	29,10 „
Kobalt	6,78	6,68	6,53	6,71 „

In feuchtem Zustande zersetzt sich das Salz nach kurzer Zeit, in trockenem Zustande kann es aufbewahrt werden, ohne dafs es sich zersetzt.

Wird die Lösung von 1 Molekül Luteokobaltchlorid mit 3 Molekülen Quecksilberjodid, welches in Jodkalium gelöst ist, und 3 Molekülen Natronlauge versetzt, so fällt ein schön rotes krystallinisches Pulver aus. Dasselbe Salz wird erhalten, wenn man 4 und mehr Moleküle Quecksilberjodid und Natronlauge auf 1 Molekül Luteosalz anwendet.

Analyse des Salzes:

1. Bestimmung des Hg und Co.

0,2202 g Substanz ergaben 0,0786 g Hg S = 30,77 % Hg,
0,9040 g Substanz lieferten 0,0462 g Co = 5,11 % Co.
0,2225 g Substanz ergaben 0,0783 g Hg S = 30,33 % Hg
und 0,0121 g Co = 5,44 % Co

2. Bestimmung des J.

0,3030 g Substanz lieferten 0,3146 g Ag J = 56,09 % J,
0,1735 g Substanz gaben 0,1773 g Ag J = 55,22 % J.

Hieraus berechnet sich die Formel:

$$Co_2N_{12}H_{33}(HgJ)_3J_6.$$

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Quecksilber	29,16	30,77	30,33 %
Jod	55,36	56,09	55,22 „
Kobalt	5,69	5,11	5,44 „

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure.

Verreibt man dieses Salz mit Natronlauge, so erleidet es eine Veränderung, indem Luteosalz in Lösung geht und folgende Verbindung entsteht:

$$Co_2N_{12}H_{32}(HgJ)_4J_6.$$

Analyse:

1. Hg- und Co-Bestimmung.

0,4319 g Substanz gaben 0,1690 g HgS = 33,73 % Hg
und 0,0238 g Co = 5,32 % Co.

2. J-Bestimmung.

0,6539 g Substanz ergaben 0,6503 g AgJ = 53,73 % J.

	Berechnet	Gefunden
Quecksilber	33,56	33,73 pCt.
Jod	53,10	53,73 „
Kobalt	4,93	5,32 „

Diese Veränderung geht ziemlich langsam vor sich, so dafs die Reaktion immer mehrere Stunden in Anspruch nimmt. Bei einem Versuche wurde durch Einwirken von Natronlauge während einiger Minuten eine Verbindung gebildet, welche

32,33 pCt. Quecksilber
5,40 „ Kobalt und
54,60 „ Jod enthielt.

Nach zweistündiger Einwirkung entstand eine Verbindung mit 32,82 pCt. Quecksilber
und 54,40 „ Jod.

Nach noch längerer Einwirkung endlich wurde das Salz von der oben angegebenen Zusammensetzung erhalten.

Doppelsalze von Luteokobaltjodid mit Quecksilberjodid entstehen, wenn die konzentrierten Lösungen beider Verbindungen zusammengebracht werden, als heller oder

dunkler gelbrot gefärbte Kryställchen. Sie besitzen eine verschiedene Zusammensetzung je nach der Menge der angewandten Lösungen.

II. Einwirkung von Quecksilberjodid auf Purpureokobaltdecaminchlorid.

Bei Zusatz von Nefsler'schem Reagens zu einer Lösung von Purpureokobaltdecaminchlorid entstand ein gelber, flockiger Niederschlag, welcher jedoch nicht ohne Zersetzung abfiltriert und getrocknet werden konnte. Da diese rasche Zersetzung nur durch die im Nefsler'schen Reagens vorhandene überschüssige Natronlauge hervorgerufen worden sein konnte, so wurde bei einem zweiten Versuche kein Nefsler'sches Reagens angewandt, sondern das Gemisch der Lösungen von Purpureodecaminchlorid und Quecksilberjodidjodkalium mit wenig Natronlauge gefällt. Hierbei schied sich sofort ein gelber Niederschlag ab, welcher ohne wahrnehmbare Zersetzung trocken erhalten wurde.

Analyse des Salzes:

1. Hg- und Co-Bestimmung.

0,2970 g Substanz ergaben 0,1901 g HgS = 55,19 % Hg
und 0,0090 g Co = 3,05 % Co.
0,3141 g Substanz gaben 0,1993 g HgS = 54,69 % Hg
und 0,0105 g Co = 3,34 % Co.

2. J-Bestimmung.

0,3582 g Substanz ergaben 0,2368 g AgJ = 35,72 % J,
0,2134 g Substanz gaben 0,1401 g AgJ = 35,49 % J.

Diese Prozentzahlen führen zur Formel:

$$Co_2N_{10}H_{20}.\begin{Bmatrix}(HgJ)_4\\(HgOH)_6\end{Bmatrix}.J_6.$$

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
Quecksilber	54,85	55,19	54,69	pCt.
Jod	34,74	35,72	35,49	„
Kobalt	3,22	3,05	3,34	„

Die Verbindung ist in Salzsäure ziemlich schwer löslich und wird durch diese zunächst rot gefärbt. In Jodkalium ist sie löslich.

Die Lösung von Quecksilberjodidjodkalium ruft in einer konzentrierten Purpureosalzlösung nach einiger Zeit, besonders beim Umrühren, einen krystallinischen Niederschlag hervor. Derselbe läfst sich durch Erwärmen leicht auflösen, aus welcher Lösung sich beim langsamen Erkalten rotbraune Blätter oder Nadeln von Doppelsalzen verschiedener Zusammensetzung je nach den Mengenverhältnissen der angewandten Lösungen abscheiden. Die Krystalle erscheinen im durchfallenden Lichte prachtvoll rubinrot. Digeriert man dieses Doppelsalz mit Natronlauge, so erhält man die oben beschriebene Verbindung.

III. Verbindungen von Quecksilberjodid mit Roseokobaltdecaminchlorid.

Setzt man zu einer wässerigen Lösung von Roseodecaminchlorid eine solche von Quecksilberjodidjodkalium und ganz wenig Natronlauge, etwa 2 ccm einer 10 proz. Lauge auf 1 g Roseosalz, so entsteht ein Salz von der Zusammensetzung.

$$Co_2N_{10}H_{27}.\ (HgJ)_3.\ J_6.$$

Analyse des Salzes.

1. Hg- und Co-Bestimmung.

0,5255 g Substanz ergaben 0,1895 g HgS = 31,08 % Hg
und 0,0289 g Co = 5,50 % Co,
0,5868 g Substanz ergaben 0,2067 g HgS = 30.37 % Hg
und 0,0333 g Co = 5,68 % Co.

2. Jodbestimmung.

0,2765 g Substanz lieferten 0.2853 g AgJ = 55.80 % J,
0,2262 g Substanz ergaben 0.2345 g AgJ = 56,01 % J.

Diese Zahlen führen zu obiger Formel.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
Quecksilber	29.66	31,08	30,37	pCt.
Jod	56,28	55,80	56.01	„
Kobalt	5,79	5,50	5,68	„

Das Salz stellt ein rotbraunes, schimmerndes Pulver dar, welches in Salzsäure löslich ist.

Fällt man das Gemenge von Roseodecaminchlorid und Quecksilberjodidjodkalium mit etwas mehr Natron-

lauge, etwa 5 ccm einer 10 proz. Lauge auf 1 g Roseosalz, so bildet sich ein Niederschlag, der die Zusammensetzung

$$Co_2N_{10}H_{26}(HgJ)_4.\ J_6$$

besitzt.

Analyse:

1. Hg- und Co-Bestimmung.

0,3365 g Substanz ergaben 0,1340 g HgS = 34,22 % Hg
und 0,0185 g Co = 5,49 % Co,
0,3987 g Substanz gaben 0,1600 g HgS = 34,59 % Hg
und 0,0203 g Co = 5,08 % Co.

2. Jodbestimmung.

0,1296 g Substanz ergaben 0,1271 g AgJ = 53,00 % J,
0,3878 g Substanz ergaben 0,3835 g AgJ = 53,43 % J.

Aus diesen Zahlen berechnet sich obige Formel.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
Quecksilber	34,05	34,22	34,59	pCt.
Kobalt	4,99	5,49	5,08	„
Jod	53,87	53,00	53,43	„

Dieses Salz ist etwas heller gefärbt wie das vorhergehende.

Bei Anwendung eines noch gröfseren Überschusses von Natronlauge zur Fällung entsteht schliefslich die Verbindung

$$Co_2N_{10}H_{26}.\ (HgJ)_4.\ J_4.\ (OH)_2.$$

Dieselbe stellt ein gelbbraun gefärbtes Pulver dar.

Analyse:

1. Hg- und Co-Bestimmung.

0,3511 g Substanz ergaben 0,1555 g HgS = 38,17 % Hg
und 0,0185 g Co = 5,27 % Co,
0,3227 g Substanz lieferten 0,1222 g HgS = 37,89 % Hg
und 0,0167 g Co = 5,40 % Co.

2. Jodbestimmung.

0,2853 g Substanz lieferten 0,2492 g AgJ = 47,21 % J.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
Quecksilber	37,56	38,17	37,89	pCt.
Jod	47,53	47,21	—	„
Kobalt	5,50	5,27	5,40	„

IV. Verhalten des Quecksilberjodids zu Purpureokobaltoctaminchlorid.

Aus Purpureokobaltoctaminchlorid konnte, ebenso wie aus dem Purpureodecaminchlorid, nur eine Verbindung mit Quecksilberjodid erhalten werden. Fügt man zu der Lösung von Purpureoctaminsalz Quecksilberjodidjodkalium und überschüssige Natronlauge, so erhält man einen gelbbraunen, in Salzsäure löslichen Niederschlag. Derselbe besitzt dieselben Eigenschaften wie die anderen hierher gehörenden Verbindungen.

Analyse:

1. Hg- und Co-Bestimmung.

0,2596 g Substanz ergaben 0,1553 g HgS = 51,57 % Hg,
0,3160 g Substanz lieferten 0,1920 g HgS = 52,37 % Hg
und 0,0152 g Co = 4,82 % Co.

2. Jodbestimmung.

0,2370 g Substanz gaben 0,1470 g AgJ = 33,51 % J,
0,2367 g Substanz ergaben 0,1420 g AgJ = 32,43 % J.

Aus diesen Zahlen läfst sich für das Salz die Zusammensetzung

$$Co_2N_8H_{18}.\ (HgOH)_6.\ J_6$$

berechnen.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
Quecksilber	51,97	51,57	52,37	pCt.
Jod	32,90	33,51	32,43	„
Kobalt	5,07	—	4,82	„

V. Einwirkung von Quecksilberjodid auf Roseokobaltoctaminchlorid.

Roseokobaltoctaminchlorid liefert wie das entsprechende Decaminsalz drei verschiedene Verbindungen und zwar von ganz analoger Zusammensetzung.

Versetzt man das Gemenge der Lösungen von Roseooctaminchlorid und Quecksilberjodid mit wenig Natronlauge, auf 1 g Roseosalz etwa 5—10 ccm einer 10 proz. Lauge, so fällt ein braungefärbter, in Salzsäure löslicher Niederschlag aus.

Bei der Darstellung dieses Salzes, sowie der folgenden Salze ist das Verhältnis zwischen Roseosalz und Quecksilberjodid ein beliebiges, es kommt nur auf die Menge der zur Fällung angewandten Menge Natronlauge an.

Analyse des Salzes:

1. Hg- und Co-Bestimmung.

0,5712 g Substanz gaben 0,2009 g Hg S = 30,32 % Hg
und 0,0344 g Co = 6,02 % Co,
0,3786 g Substanz ergaben 0,1345 g Hg S = 30,64 % Hg
und 0,0162 g Co = 6,14 % Co.

2. Jodbestimmung.

0,2185 g Substanz gaben 0,2307 g AgJ = 57,05 % J,
0,2376 g Substanz gaben 0,2511 g AgJ = 57,10 % J.

Diese Zahlen führen zur Formel:

$Co_2N_8H_{21}$. $(HgJ)_3$. J_6

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Quecksilber	30,16	30,32	30,64 pCt.
Kobalt	5,89	6,02	6,14 „
Jod	57,25	57,05	57,10 „

Gebraucht man zur Fällung der Lösungen etwas mehr Natronlauge, 15—20 ccm einer 10 proz. Lauge auf 1 g Roseosalz, so entsteht ein rotbrauner Niederschlag von folgender Zusammensetzung:

$Co_2N_8H_{20}$. $(HgJ)_4$. J_6.

Analyse:

1. Hg- und Co-Bestimmung.

0,2830 g Substanz ergaben 0,1125 g Hg S = 34,26 % Hg
und 0,0141 g Co = 4,98 % Co,
0,3060 g Substanz gaben 0,1231 g Hg S = 34,68 % Hg
und 0,0157 g Co = 5,14 % Co.

2. Jodbestimmung.

0,1235 g Substanz lieferten 0,1250 g AgJ = 54,68 % J,
0,2307 g Substanz lieferten 0,2303 g AgJ = 54,45 % J.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
Quecksilber	34,56	34,26	34,68	pCt.
Kobalt	5,06	4,98	5,14	„
Jod	54,66	54,68	54,45	„

Bei Anwendung eines noch gröfseren Überschusses an Natronlauge erhält man endlich die Verbindung:

$$Co_2N_8H_{20}.\ (HgJ)_4.\ J_4.\ (OH)_2.$$

Analyse:

1. Hg- und Co-Bestimmung.

0,2740 g Substanz gaben 0,1190 g Hg S = 37,43 % Hg und 0,0156 g Co = 5,71 % Co,
0,3157 g Substanz gaben 0,1392 g Hg S = 38,03 % Hg und 0,0179 g Co = 5,67 % Co.

2. Jodbestimmung.

0,1960 g Substanz lieferten 0,1760 g AgJ = 48,51 % J,
0,2550 g Substanz ergaben 0,2284 g AgJ = 48,41 % J.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
Quecksilber	38,17	37,43	38,03	pCt.
Jod	48,30	48,51	48,41	„
Kobalt	5,59	5,71	5,67	„

Auch diese Verbindung zeigt eine hellbraune Farbe und gleiche Eigenschaften mit den übrigen Mercuri-Kobaltammoniumjodiden.

Zusammenstellung der Mercuri-Kobalt-ammoniumjodide.

A) *Luteoverbindungen.*

1. $Co_2\ N_{12}\ H_{32}.\ (Hg\ OH)_4.\ J_4.\ (OH)_2.$
2. $Co_2\ N_{12}\ H_{33}.\ (Hg\ J)_3.\ J_6.$
3. $Co_2\ N_{12}\ H_{32}.\ (Hg\ J)_4.\ J_6.$

B) *Purpureodecaminverbindungen.*

4. $Co_2\ N_{10}\ H_{20}.\ (Hg\ J)_4.\ (Hg\ OH)_6.\ J_6.$

C) *Roseodecaminverbindungen.*

5. $Co_2\ N_{10}\ H_{26}.\ (Hg\ J)_4.\ J_4.\ (OH)_2.$
6. $Co_2\ N_{10}\ H_{27}.\ (Hg\ J)_3.\ J_6.$
7. $Co_2\ N_{10}\ H_{26}.\ (Hg\ J)_4.\ J_6.$

D) *Purpureooctaminverbindungen.*

8. $Co_2\ N_8\ H_{18}.\ (Hg\ OH)_6.\ J_6.$

E) *Roseooctaminverbindungen.*

9. $Co_2\ N_8\ H_{20}.\ (Hg\ J)_4.\ J_4.\ (OH)_2.$
10. $Co_2\ N_8\ H_{21}.\ (Hg\ J)_3.\ J_6.$
11. $Co_2\ N_8\ H_{20}.\ (Hg\ J)_4.\ J_6.$

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen sind im chemischen Laboratorium des Herrn Professor Dr. Alexander Classen an der königlichen technischen Hochschule zu Aachen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Privatdozenten Dr. Georg Vortmann ausgeführt worden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, am Schlusse meiner Arbeit diesen meinen hochverehrten Lehrern, insbesondere Herrn Dr. G. Vortmann, für die mir stets bewiesene freundliche Teilnahme und Unterstützung meinen wärmsten und aufrichtigsten Dank auszusprechen

Ebenso bin ich zu Dank verpflichtet Herrn Professor, Dr. Andreas Arzruni, mit dessen gütiger Erlaubnis und unter dessen Leitung die krystallographischen Bestimmungen im mineralogischen Institute der technischen Hochschule zu Aachen ausgeführt wurden.

Basel, im W.-S. 1890/91.

Ernst Borsbach.